

518925

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
31. Dezember 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/000771 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 23/18,  
C07D 309/04, G02F 1/13, C09K 19/30, 19/34

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;  
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006447

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
18. Juni 2003 (18.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 28 183.1 24. Juni 2002 (24.06.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

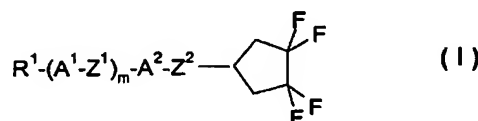
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REIFFENRATH, Volker [DE/DE]; Jahnstrasse 18, 64380 Rossdorf (DE). LÜSSEM, Georg [DE/DE]; An der Linde 10, 64372 Ober-Ramstadt (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: 3,3,4,4-TETRAFLUOROCYCLOPENTANE COMPOUNDS, USED AS COMPONENTS OF LIQUID CRYSTAL MEDIA

(54) Bezeichnung: 3,3,4,4-TETRAFLUOROCYCLOPENTANVERBINDUNGEN ALS KOMPONENTEN FLÜSSIGKRISTALLINER MEDIEN



(57) Abstract: The invention relates to 3,3,4,4-tetrafluorocyclopentane compounds of formula (I), in which R<sup>1</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> and m are defined as cited in claim 1. Said compounds are suitable for use as components of liquid crystal media.

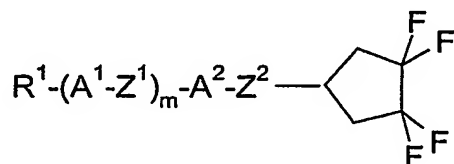
(57) Zusammenfassung: 3,3,4,4-Tetrafluorocyclopentanverbindungen der Formel (I) worin R<sup>1</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und m die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, eignen sich als Komponenten flüssigkristalliner Medien.




WO 2004/000771 A1

## 3,3,4,4-TETRAFLUORCYCLOPENTANVERBINDUNGEN ALS KOMPONENTEN FLÜSSIGKRISTALLINER MEDIEN

Die Erfindung betrifft 3,3,4,4-Tetrafluorcyclopentanverbindungen der Formel I,



worin

$R^1$  H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder  $\text{CF}_3$  oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkylrest mit bis zu 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere  $\text{CH}_2$ -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -CH=CH-, -S-, , -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

$A^1$  und  $A^2$  jeweils unabhängig voneinander

- (a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,
- (b) 1,4-Phenylene, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
- (c) 1,4-Cyclohexenylene,
- (d) Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylene, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

wobei die Reste (a) bis (d) durch ein oder mehrere, insbesondere ein oder zwei, Fluoratome substituiert sein können,

5         $Z^1$  und  $Z^2$  jeweils unabhängig voneinander  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  
          $-\text{OCH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-$ ,  $-\text{CF}_2\text{O}-$ ,  $-\text{OCF}_2-$ ,  
          $-\text{C}_2\text{F}_4-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  oder eine Einfachbindung,

$m$         0, 1 oder 2,

10        bedeuten.

         Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Verbindungen als  
         Komponenten flüssigkristalliner Medien sowie Flüssigkristall- und elektro-  
         optische Anzeigeelemente, die die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen  
15        Medien enthalten.

         Die Verbindungen der Formel I können als Komponenten flüssigkristalliner  
         Medien verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip  
         der verdrehten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation  
20        aufgerichteter Phasen oder dem Effekt der dynamischen Streuung  
         beruhen.

         Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline  
         oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssig-  
25        kristalliner Medien geeignet sind und insbesondere gleichzeitig eine ver-  
         gleichsweise geringe Viskosität besitzen sowie eine relativ hohe dielek-  
         trische Anisotropie.

         Im Hinblick auf die verschiedensten Einsatzbereiche derartiger Verbin-  
30        dungen mit hohem  $\Delta\epsilon$  war es jedoch wünschenswert, weitere Verbin-  
         dungen mit hoher Nematogenität zur Verfügung zu haben, die auf die  
         jeweiligen Anwendungen genau maßgeschneiderte Eigenschaften  
         aufweisen.

35

Es wurde nun gefunden, dass Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien vorzüglich geeignet sind. Insbesondere verfügen sie über vergleichsweise niedrige Viskositäten. Mit den erfindungsgemäßen Verbindungen ist es möglich Mischungen mit einem sehr niedrigen  $\Delta n$ , hohem positiven  $\Delta \epsilon$  und sehr hoher Voltage Holding Ratio herzustellen. Derartige Mischungen sind insbesondere für reflektive Anwendungen geeignet. Mit ihrer Hilfe lassen sich stabile flüssigkristalline Medien mit breitem Mesophasenbereich und vorteilhaften Werten für die optische Anisotropie ( $\Delta n$ ) und dielektrische Anisotropie ( $\Delta \epsilon$ ) erhalten. Die erfindungsgemäßen Medien weisen ferner ein sehr gutes Tieftemperaturverhalten auf.

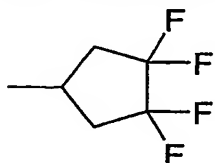
Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline Medien mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige Medien enthalten.

Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden A<sup>3</sup> einen Rest der Formel



, Cyc einen 1,4-Cyclohexylrest, Che einen 1,4-Cyclo-

hexenylrest, Dio einen 1,3-Dioxan-2,5-diylrest, Dith einen 1,3-Dithian-2,5-diylrest, Phe einen 1,4-Phenylrest, Pyd einen Pyridin-2,5-diylrest, Pyr einen Pyrimidin-2,5-diylrest und Bi einen Bicyclo(2,2,2)-octylrest, wobei Cyc und/oder Phe unsubstituiert oder ein- oder zweifach durch F substituiert sein können.

A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Cyc, Che, Phe, Pyr, Pyd und Dio.

Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend Verbindungen mit zwei Ringen der Teilformeln Ia und Ib:

R<sup>1</sup>-A<sup>2</sup>-A<sup>3</sup>

Ia

R<sup>1</sup>-A<sup>2</sup>-Z<sup>2</sup>-A<sup>3</sup>

Ib

Verbindungen mit drei Ringen der Teilformeln Ic bis Ie:

R<sup>1</sup>-A<sup>1</sup>-A<sup>2</sup>-A<sup>3</sup>

Ic

R<sup>1</sup>-A<sup>1</sup>-Z<sup>1</sup>-A<sup>2</sup>-A<sup>3</sup>

Id

R<sup>1</sup>-A<sup>1</sup>-A<sup>2</sup>-Z<sup>2</sup>-A<sup>3</sup>

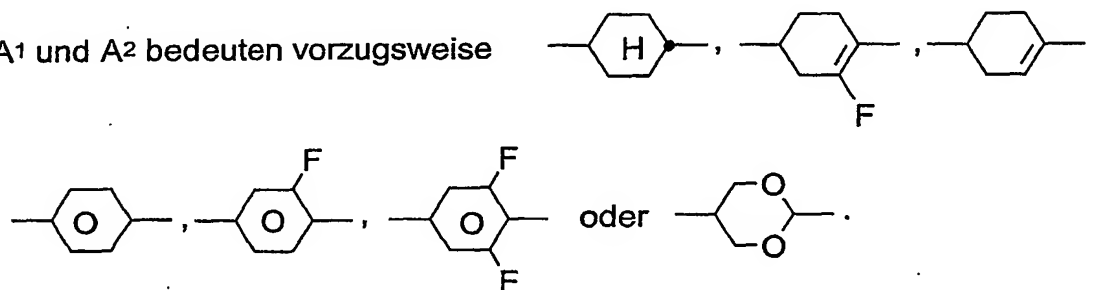
Ie

sowie Verbindungen mit vier Ringen der Teilformeln If bis li:

	R <sup>1</sup> -A <sup>1</sup> -A <sup>1</sup> -A <sup>2</sup> -A <sup>3</sup>	If
	R <sup>1</sup> -A <sup>1</sup> -Z <sup>1</sup> -A <sup>1</sup> -A <sup>2</sup> -A <sup>3</sup>	Ig
5	R <sup>1</sup> -A <sup>1</sup> -A <sup>1</sup> -A <sup>2</sup> -Z <sup>2</sup> -A <sup>3</sup>	Ih
	R <sup>1</sup> -A <sup>1</sup> -Z <sup>1</sup> -A <sup>1</sup> -A <sup>2</sup> -Z <sup>2</sup> -A <sup>3</sup>	li

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I sowie aller Teilformeln, in denen A<sup>1</sup> und/oder A<sup>2</sup> ein- oder zweifach durch F substituiertes 1,4-Phenylen bedeutet. Insbesondere sind dies 2-Fluor-1,4-phenylen, 3-Fluor-1,4-phenylen und 3,5-Difluor-1,4-phenylen.

A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> bedeuten vorzugsweise



Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> bedeuten bevorzugt eine Einfachbindung, -CO-O-, -O-CO-, -CF<sub>2</sub>O- und -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, in zweiter Linie bevorzugt -OCF<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O- und -OCH<sub>2</sub>-. Falls einer der Reste Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- oder -CH=CH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- bedeutet, so ist der andere Rest Z<sup>1</sup> oder Z<sup>2</sup> (falls vorhanden) vorzugsweise eine Einfachbindung.

R<sup>1</sup> bedeutet vorzugsweise Alkyl, Alkoxy, Alkenyl oder Alkenyloxy mit bis zu 7 C-Atomen.

m ist vorzugsweise 0 oder 1.

Falls R<sup>1</sup> einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 1, 2, 3, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, Pentyl, Heptyl, Butyl, Hexyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy,

Hexoxy oder Heptoxy, ferner Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

5 Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

10 Falls R<sup>1</sup> einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -CH=CH- ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-,  
15 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

20 Falls R<sup>1</sup> einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -O- und eine durch -CO- ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beeinhalteten diese eine Acyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxycarbonylgruppe -O-CO-. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome.

25 Sie bedeuten demnach besonders Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl,  
30 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)-butyl.  
35

Falls R<sup>1</sup> einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes -CH=CH- und eine benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppe durch CO oder CO-O oder O-CO ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis  
5 13 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypentyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxynonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypentyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxynonyl.

Falls R<sup>1</sup> einen einfach durch CN oder CF<sub>3</sub> substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und die  
15 Substitution durch CN oder CF<sub>3</sub> in ω-Position.

Falls R<sup>1</sup> einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen  
20 vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in ω-Position.

Verbindungen der Formel I, die über für Polymerisationsreaktionen geeignete Flügelgruppen R<sup>1</sup> verfügen, eignen sich zur Darstellung flüssigkristalliner Polymerer.

Verbindungen der Formel I mit verzweigten Flügelgruppen R können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als  
30 chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

Verbindungen der Formel I mit S<sub>A</sub>-Phasen eignen sich beispielsweise für  
35 thermisch adressierte Displays.



Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2 Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy.

Falls R<sup>1</sup> einen Alkylrest darstellt, in dem zwei oder mehr CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O- und/oder -CO-O- ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Bis-carboxy-methyl, 2,2-Bis-carboxyethyl, 3,3-Bis-carboxy-propyl, 4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxy-pentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl, 8,8-Bis-carboxy-octyl, 9,9-Bis-carboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxy-decyl, Bis-(methoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxy-carbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxycarbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

Verbindungen der Formel I, die über für Polykondensationen geeignete Flügelgruppen R<sup>1</sup> verfügen, eignen sich zur Darstellung flüssigkristalliner Polykondensate.

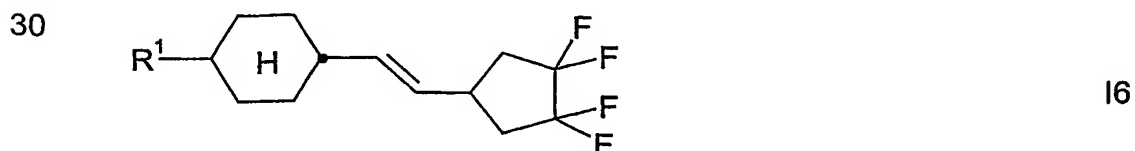
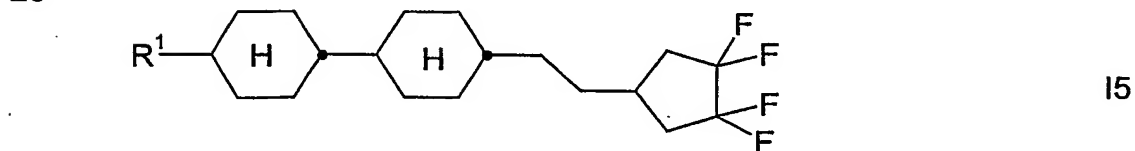
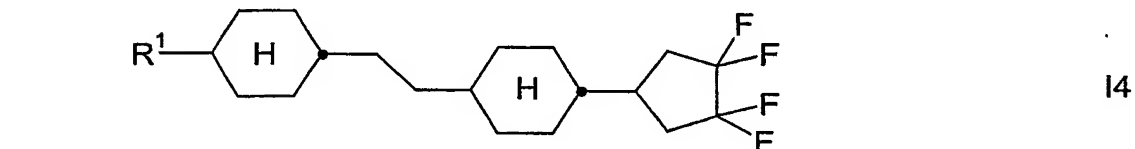
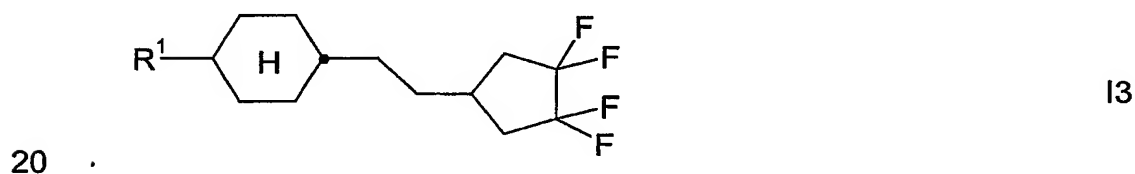
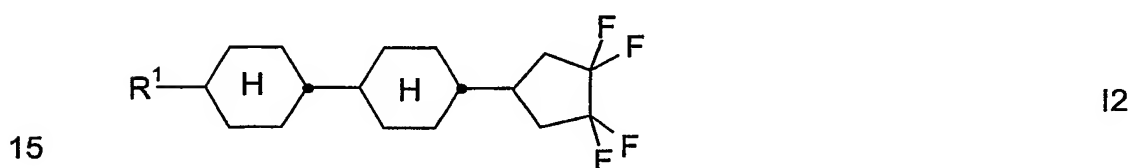
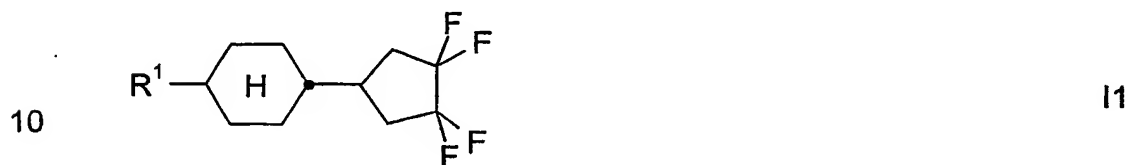
Formel I umfaßt sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

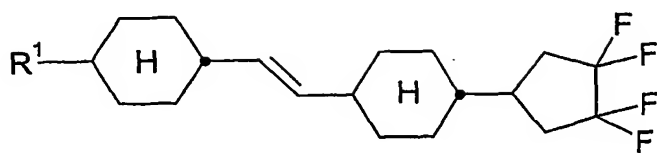
Unter diesen Verbindungen der Formel I sowie den Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenden Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

In den Verbindungen der Formel I sind diejenigen Stereoisomeren bevorzugt, in denen die Ringe Cyc und Piperidin trans-1,4-disubstituiert sind.

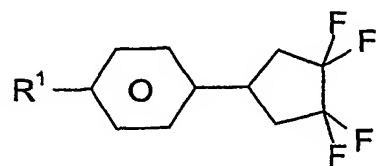
Diejenigen der vorstehend genannten Formeln, die eine oder mehrere Gruppen Pyd, Pyr und/oder Dio enthalten, umschließen jeweils die beiden 2,5-Stellungsisomeren.

5 Bevorzugte kleinere Gruppen von Verbindungen sind diejenigen der Teilformeln I1 bis I30:

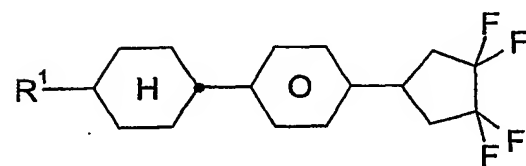




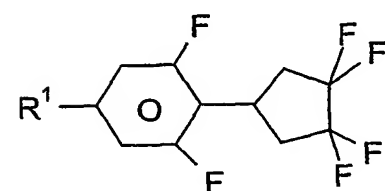
17



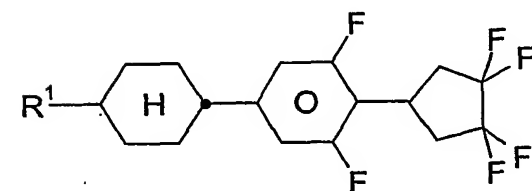
18



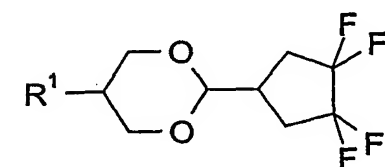
19



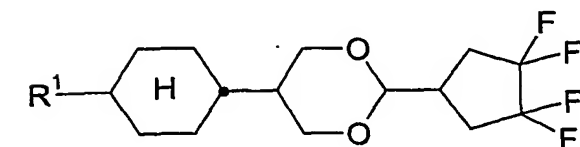
110



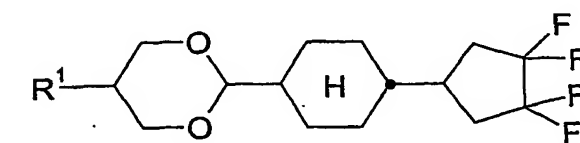
111



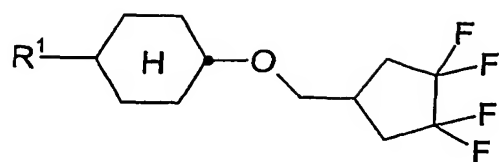
112



113

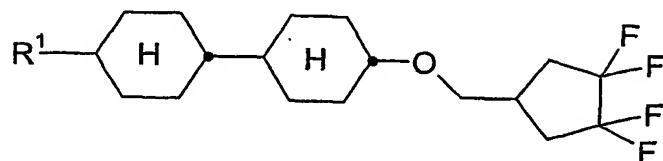


114



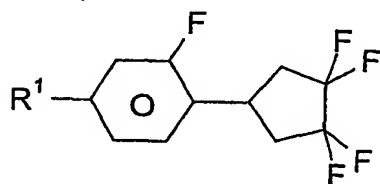
I15

5



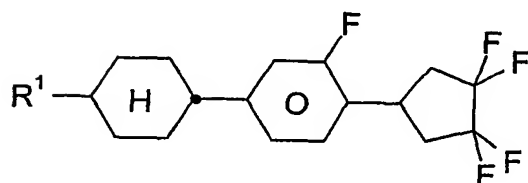
I16

10



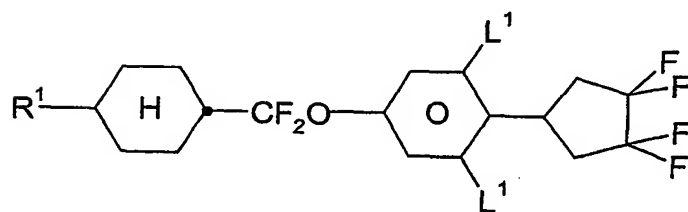
I17

15



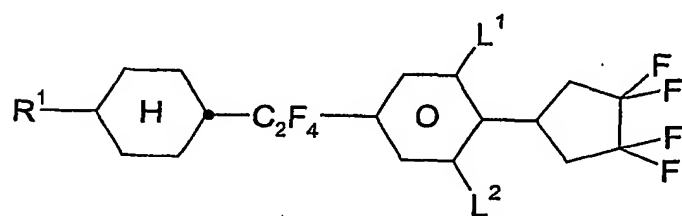
I18

20



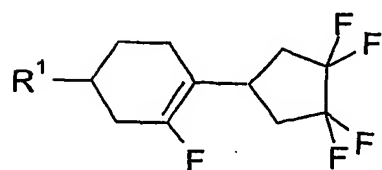
I19

25



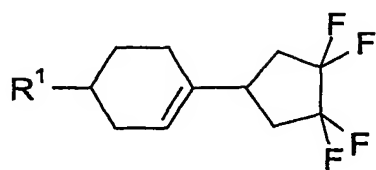
I20

30

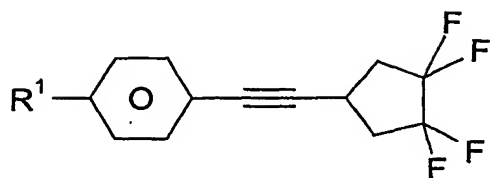


I21

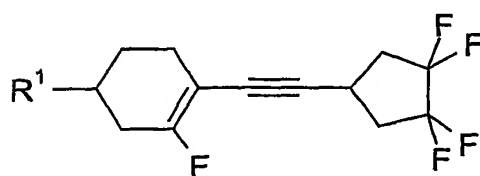
35



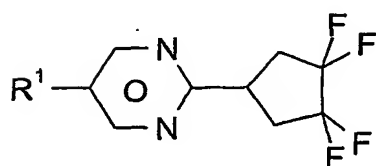
122



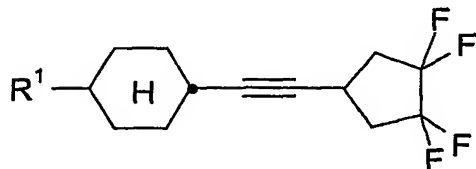
123



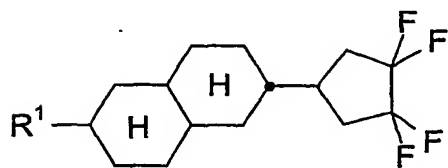
124



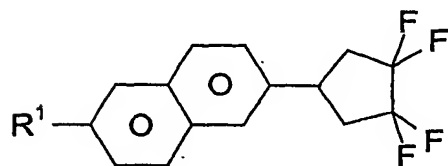
125



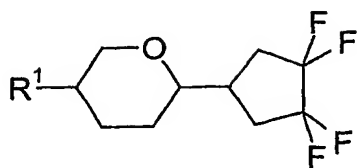
126



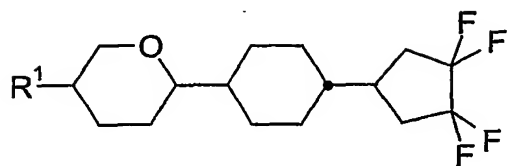
127



128

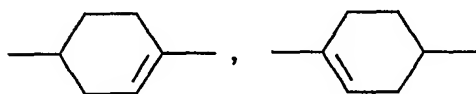


129



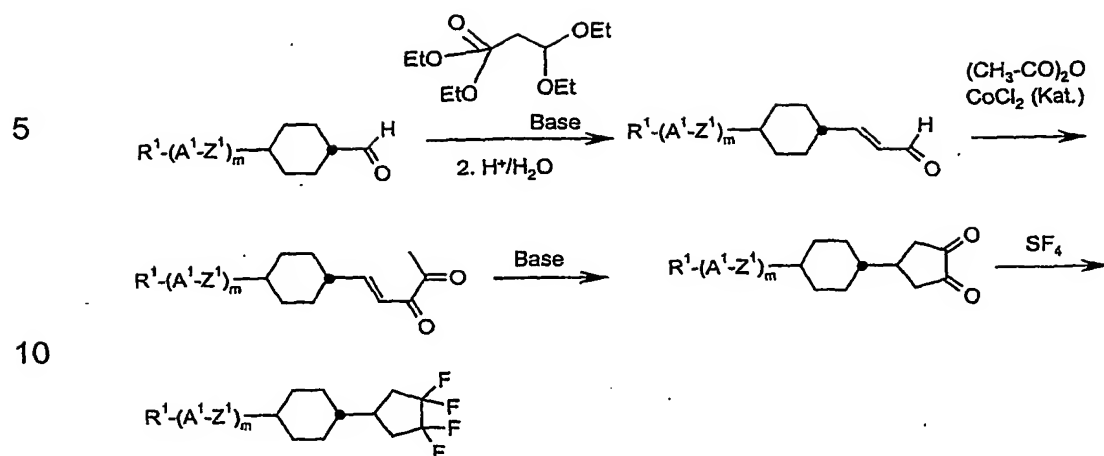
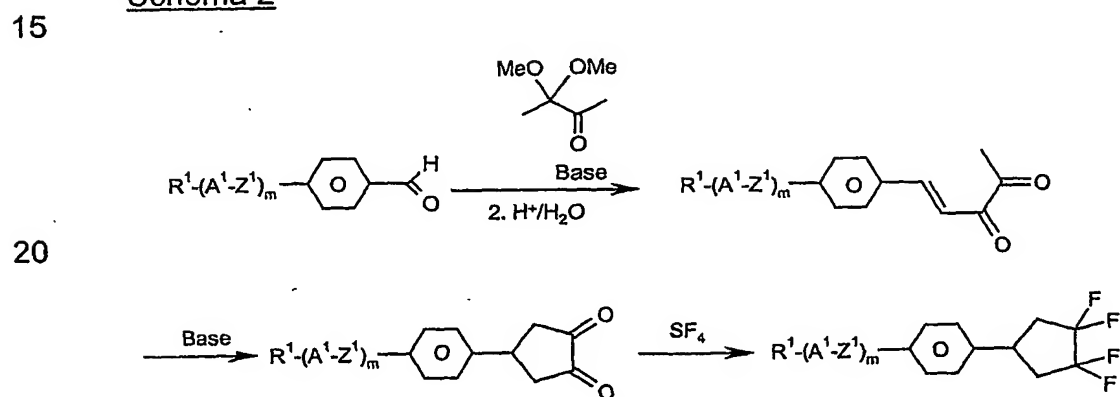
130

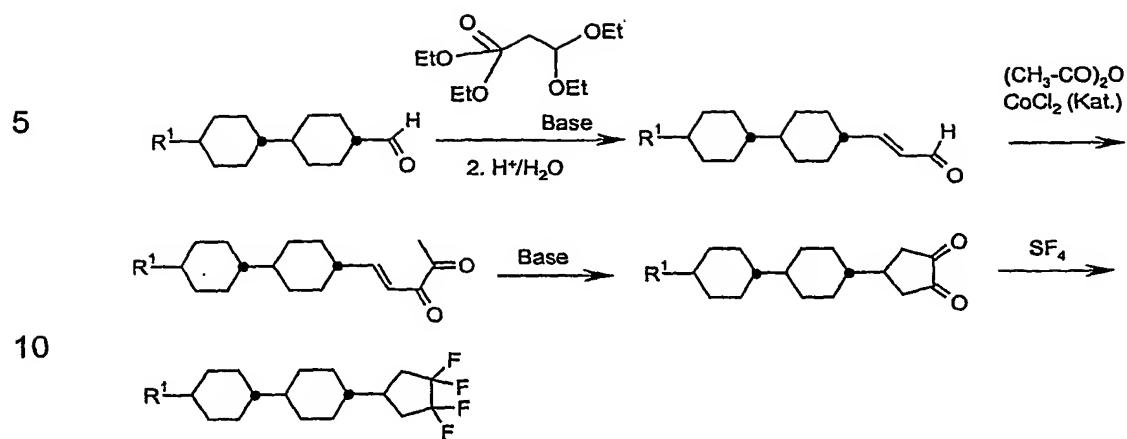
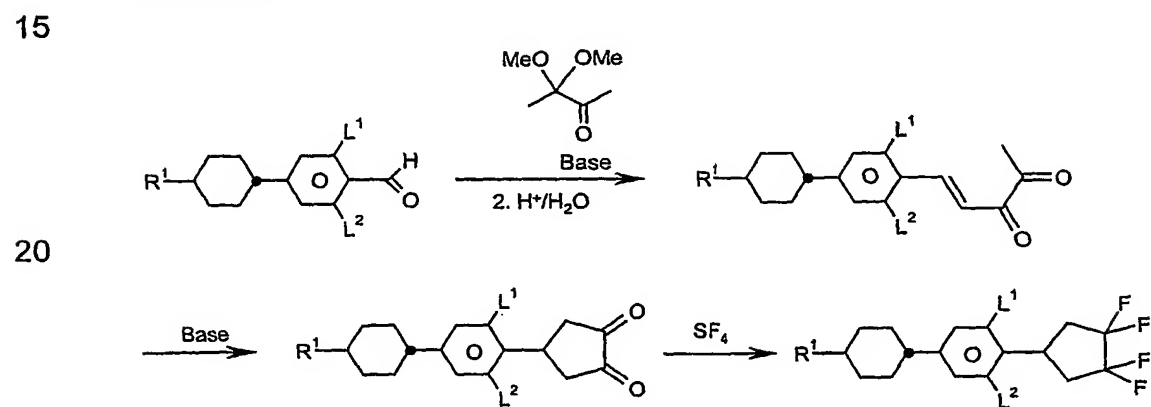
Die 1,4-Cyclohexenylene-Gruppe hat vorzugsweise folgende Strukturen:



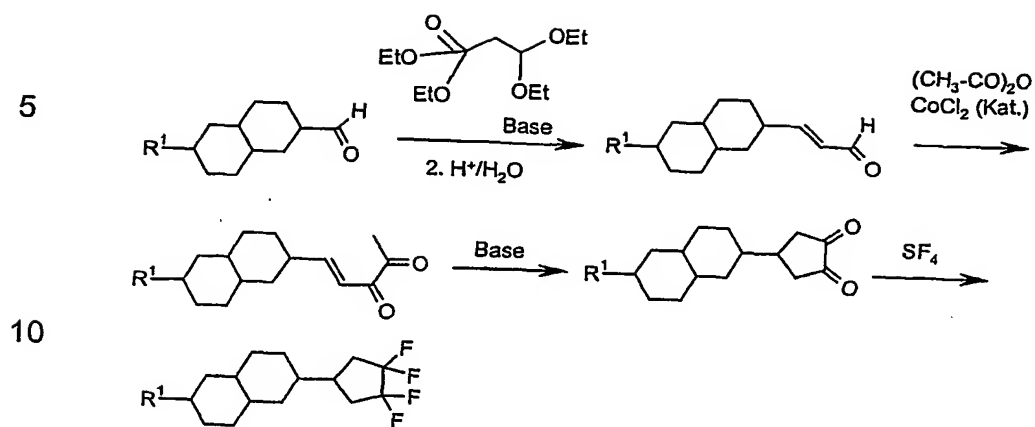
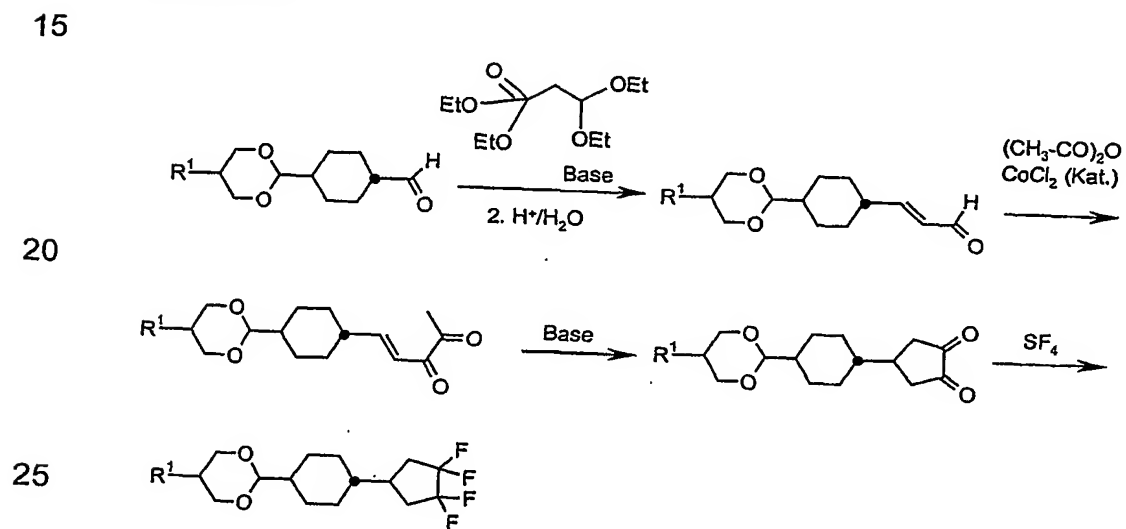
Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind.

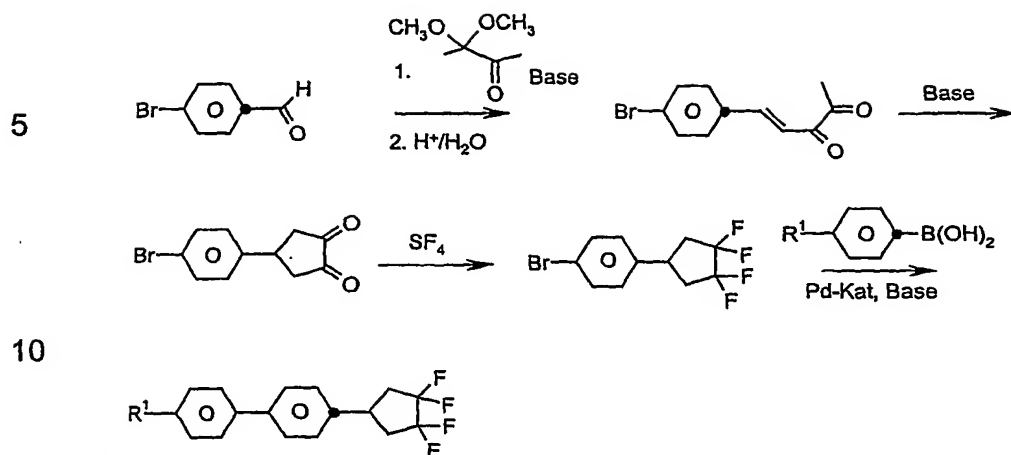
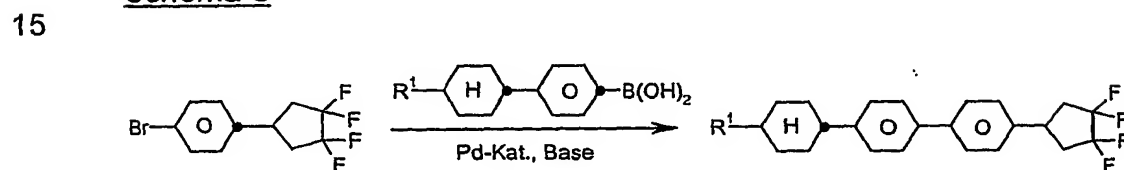
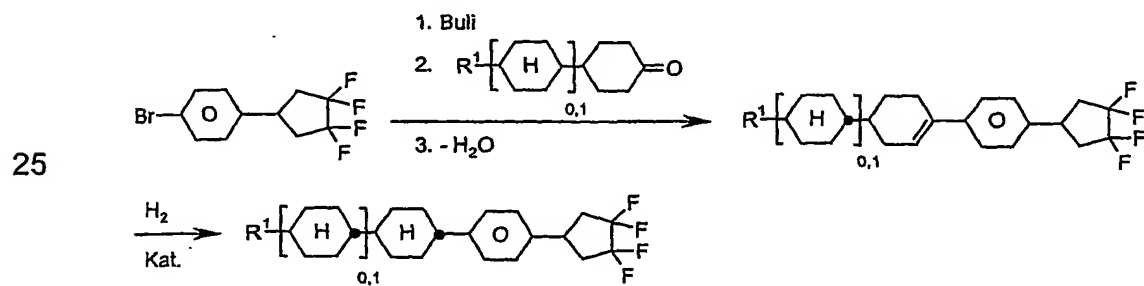
Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

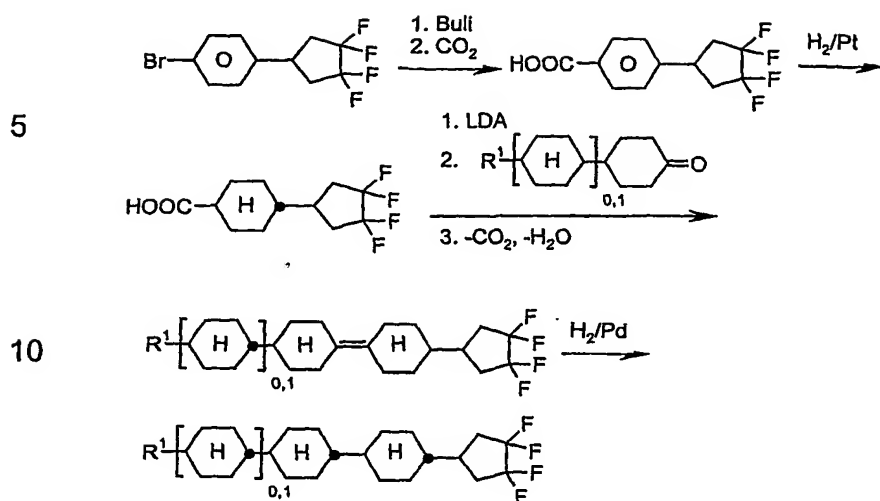
Schema 1Schema 2

Schema 3Schema 4



Schema 5Schema 6

Schema 7Schema 8Schema 9

Schema 10

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäure-phenyl- oder cyclohexyl-ester, Phenyl- oder Cyclohexyl-ester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexyl-ester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexyl-phenylester der Benzoesäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Biscyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenylcyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexyl-phenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene,

Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:

	R'-L-E-R"	1
	R'-L-COO-E-R"	2
10	R'-L-OOC-E-R"	3
	R'-L-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -E-R"	4
	R'-L-C≡C-E-R"	5

In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, Cyc trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexenylen, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl, Pyd Pyridin-2,5-diyl oder Py einen Pyranring bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe, Py und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den

Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

5 R' und R'' bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoff-  
10 atomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

15 In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R'' -F, -Cl, -NCS oder  $-(O)_i CH_3-(k+l) F_k Cl_l$ , wobei i 0 oder 1 und k+l 1, 2 oder 3 sind; die Verbindungen, in denen R'' diese Bedeutung hat, werden mit den Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bezeichnet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b, in denen R'' die Bedeutung  
20 -F, -Cl, -NCS, -CF<sub>3</sub>, -OCHF<sub>2</sub> oder -OCF<sub>3</sub> hat.

In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

25 In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R'' -CN; diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5 c beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.

35

Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

5

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus der Gruppe A und/oder Gruppe B und/oder Gruppe C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen Medien sind vorzugsweise

10

Gruppe A: 0 bis 90 %, vorzugsweise 20 bis 90 %, insbesondere 30 bis 90 %

Gruppe B: 0 bis 80 %, vorzugsweise 10 bis 80 %, insbesondere 10 bis 65 %

15

Gruppe C: 0 bis 80 %, vorzugsweise 5 bis 80 %, insbesondere 5 bis 50 %

wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfindungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5 bis 90 % und insbesondere 10 bis 90 % beträgt.

20

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40 %, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30 % an erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40 %, insbesondere 45 bis 90 % an erfindungsgemäßen Verbindungen. Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen.

25

30

35

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, dass sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/ R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden. Weiterhin können Stabilisatoren sowie Antioxidantien zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Mischungen sind für TN-, STN-, ECB-, IPS-Anwendungen, insbesondere für TFT-Anwendungen, geeignet.

In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste  $C_nH_{2n+1}$  und  $C_mH_{2m+1}$  sind geradkettige Alkylreste mit  $n$  bzw.  $m$  C-Atomen. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $L^1$  und  $L^2$ :

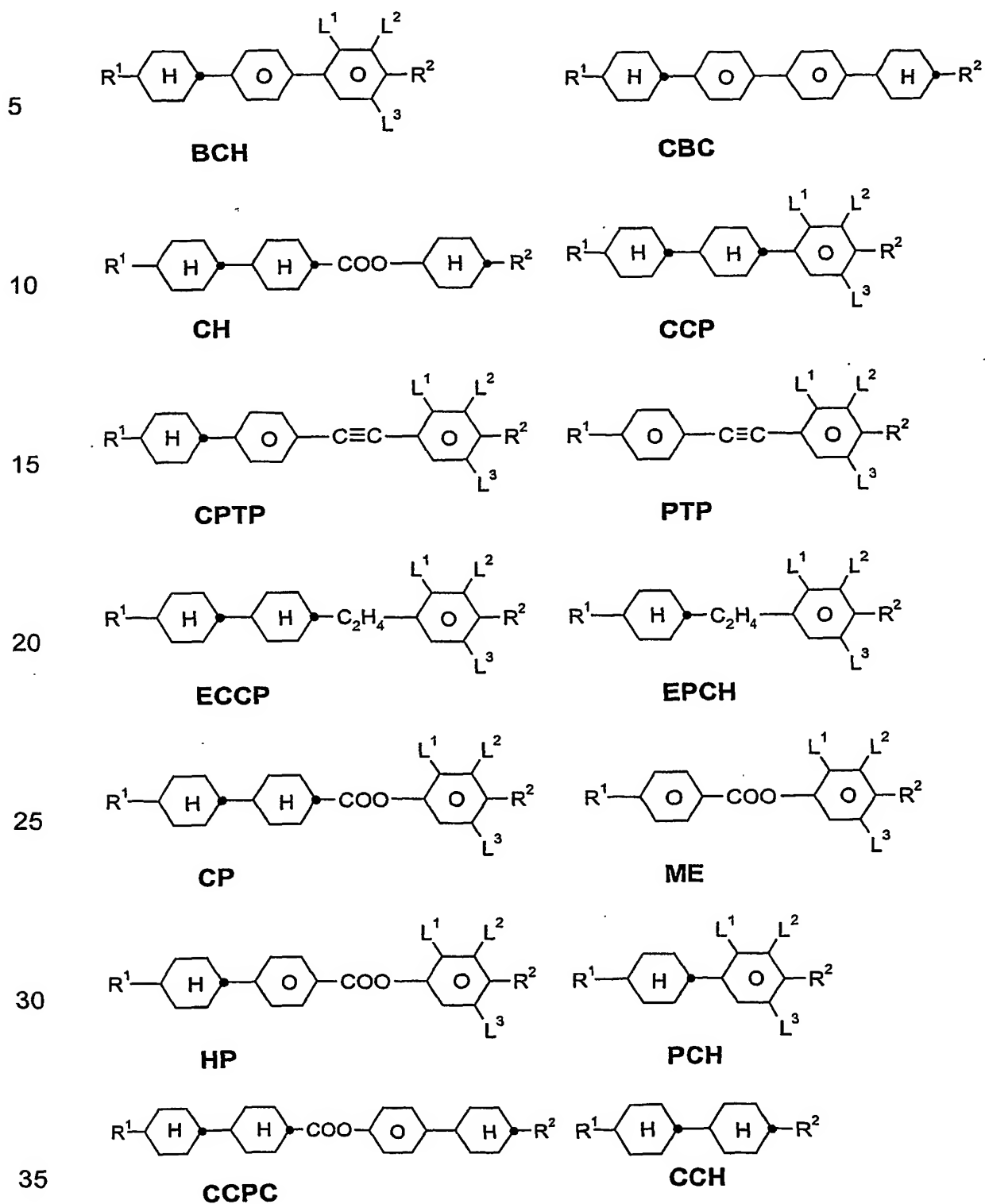
	Code für R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , L <sup>1</sup> , L <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>
5	nm	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub>	H	H
	nOm	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	OC <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub>	H	H
	nO.m	OC <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub>	H	H
	n	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	CN	H	H
	nN.F	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	CN	H	F
10	nF	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	F	H	H
	nOF	OC <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	F	H	H
	nCl	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	Cl	H	H
	nF.F	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	F	H	F
	nF.F.F	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	F	F	F
15	nCF <sub>3</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	CF <sub>3</sub>	H	H
	nOCF <sub>3</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	OCF <sub>3</sub>	H	H
	nOCF <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	OCHF <sub>2</sub>	H	H
	nS	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	NCS	H	H
	rVsN	C <sub>r</sub> H <sub>2r+1</sub> -CH=CH-C <sub>s</sub> H <sub>2s</sub> -	CN	H	H
20	rEsN	C <sub>r</sub> H <sub>2r+1</sub> -O-C <sub>s</sub> H <sub>2s</sub> -	CN	H	H
	nAm	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	COOC <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub>	H	H

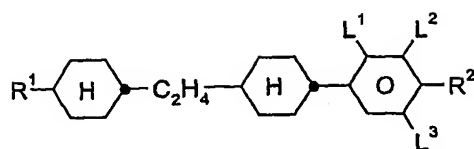
Erfindungsgemäße flüssigkristalline Mischungen enthalten neben ein oder mehreren Verbindungen der Formel I, zwei, drei oder mehr Komponenten ausgewählt aus den Tabellen A und B.

30

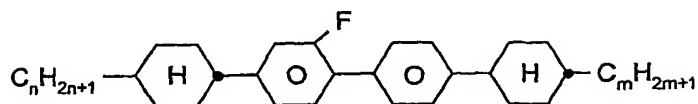
35



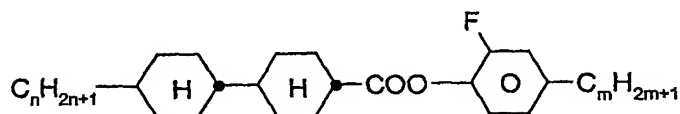
**Tabelle A:** ( $L^1, L^2, L^3 = H$  oder F)

**CECP**

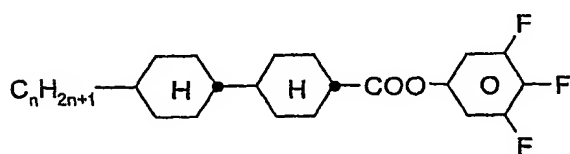
5

**Tabelle B:****CBC-nmF**

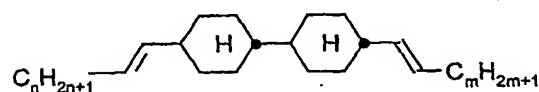
10

**CP-nmF**

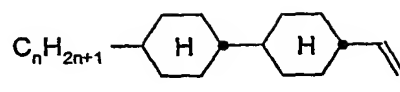
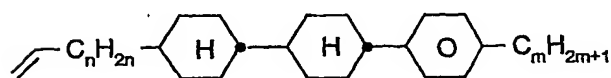
15

**CCZU-n-F**

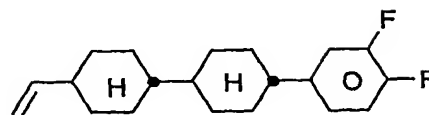
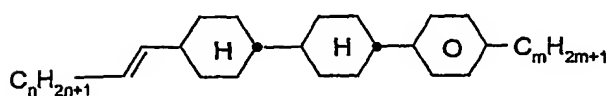
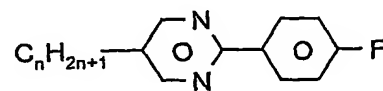
20

**CC-nV-Vm**

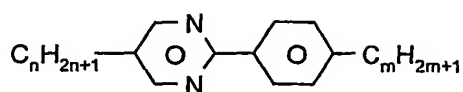
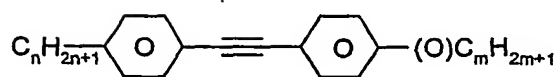
25

**CC-n-V****CCP-Vn-m**

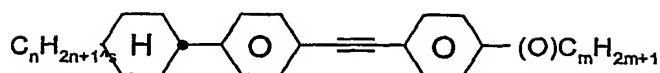
30

**CCG-V-F****CCP-nV-m****PYP-nF**

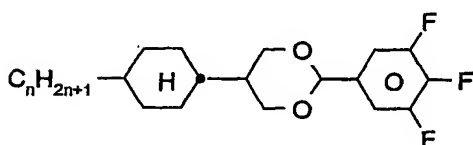
35

**PYP-nm****PTP-n(O)m**

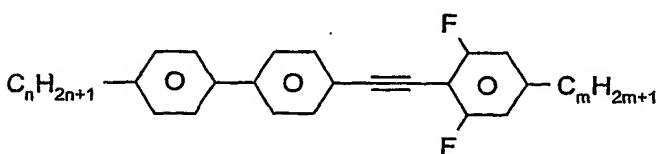
5

**CPTP-n(O)m**

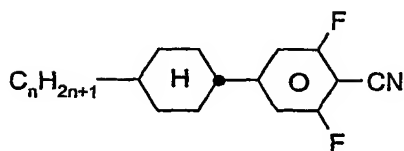
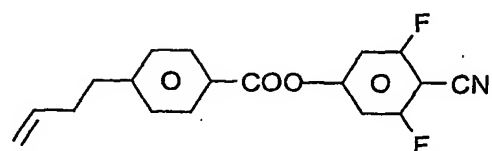
10

**CDU-n-F**

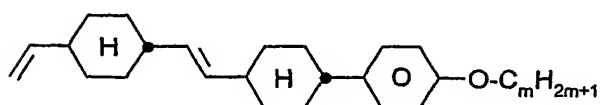
15

**PPTUI-n-m**

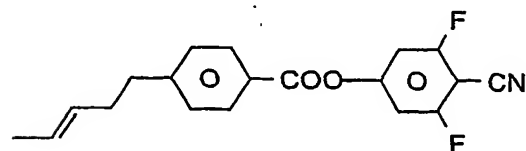
20

**PCH-nN.F.F****PZU-V2-N**

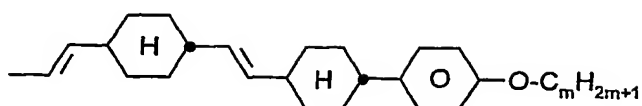
25

**CVCP-V-Om**

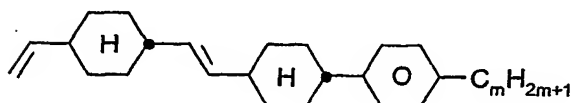
30

**PZU-1V2-N**

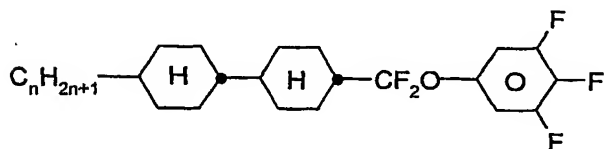
35

**CVCP-1V-Om**

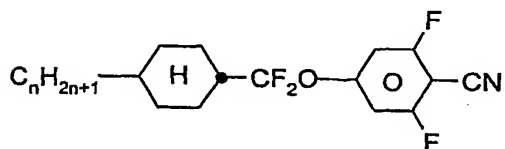
5

**CVCP-V-m**

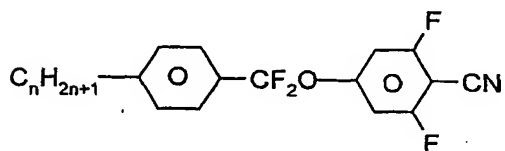
10

**CCQU-n-F**

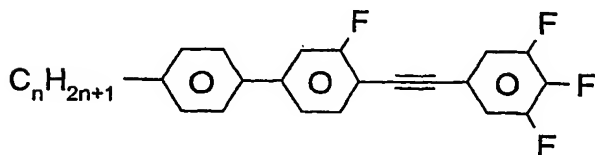
15

**CQU-n-N**

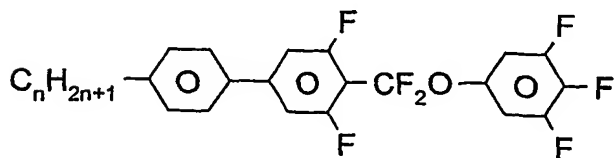
20

**PQU-n-N**

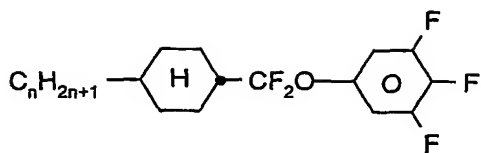
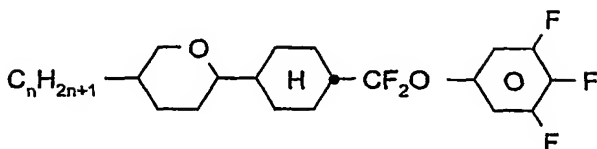
25

**PGTU-n-F**

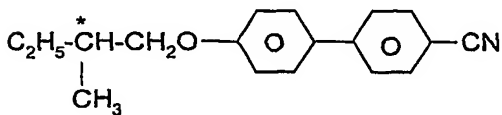
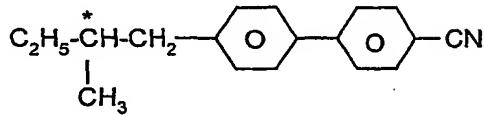
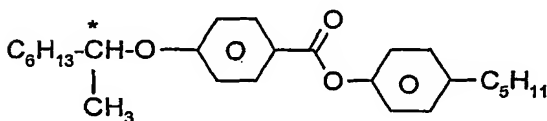
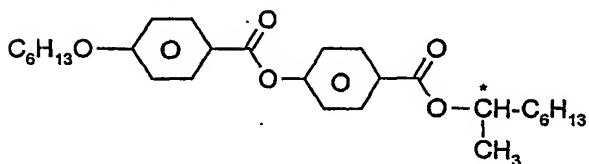
30

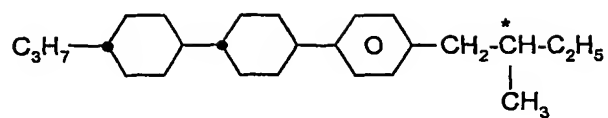
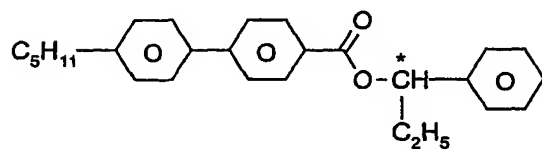
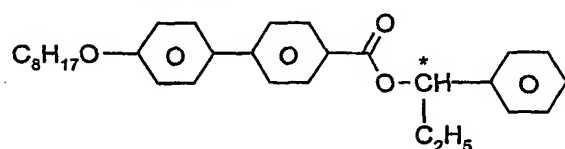
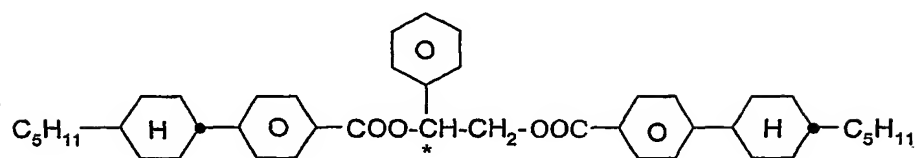
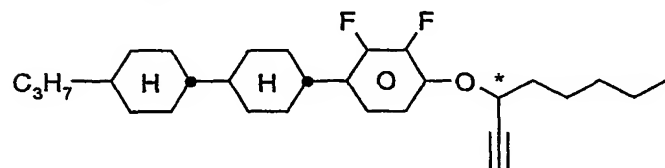
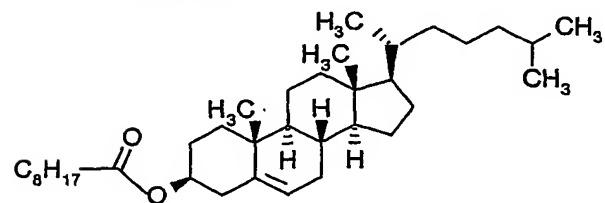
**PUQU-n-F**

35

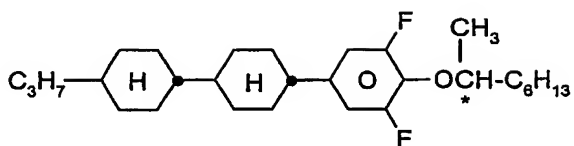
**CQU-n-F****ACQU-n-F****Tabelle C:**

In der Tabelle C werden mögliche Dotierstoffe angegeben, die in der Regel den erfindungsgemäßen Mischungen zugesetzt werden.

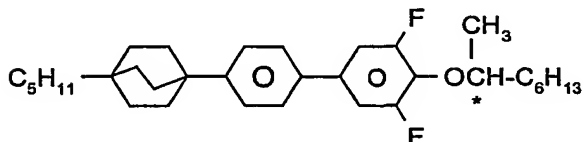
**C 15****CB 15****CM 21****R/S-811**

5 **CM 44**10 **CM 45**15 **CM 47**20 **R/S-1011**25 **R/S-3011**30 **CN**

35



5

**R/S-2011**

10

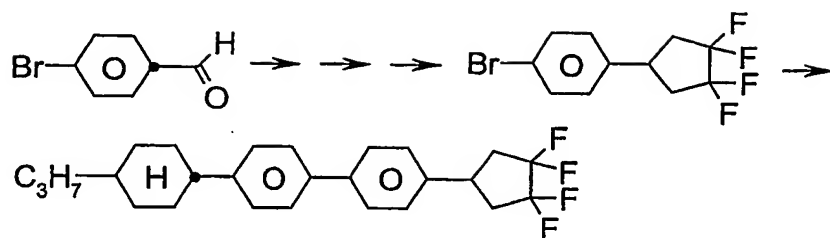
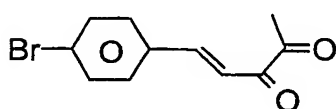
**R/S-4011**

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp. = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, S = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar.  $\Delta n$  bedeutet optische Anisotropie (589 nm, 20 °C) und die Fließviskosität  $\eta_{20}$  (mm<sup>2</sup>/sec) und die Rotationsviskosität  $\gamma_1$  [mPa·s] wurden jeweils bei 20 °C bestimmt.

"Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt gegebenenfalls Wasser hinzu, extrahiert mit Dichlormethan, Diethylether, Methyl-tert. Butylether oder Toluol, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Destillation unter reduziertem Druck oder Kristallisation und/oder Chromatographie. Folgende Abkürzungen werden verwendet:

DAST	Diethylaminoschwefeltrifluorid
DMEU	1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon
KOT	Kalium-tertiär-butanolat
THF	Tetrahydrofuran
pTsOH	p-Toluolsulfonsäure

35

**Beispiel 1****Schritt 1.1**

A

15

Eine Mischung aus 0,195 mol 4-Brombenzaldehyd und 0,185 mol 3,3-Dimethoxy-2-butanon in 200 ml Methanol wird mit 150 ml 20 %iger Natronlauge versetzt und 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man destilliert das Methanol im Vakuum ab, extrahiert mit Methyl-

20

tert. Butylether, trocknet über Natriumsulfat und dampft ein. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert. Das Destillat wird mit 10 g p-Toluolsulfonsäure und 1 l Aceton 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das Aceton abgedampft, der Rückstand in Methyl-tert. Butylether aufgenommen und mit Wasser neutral gewaschen. Man dampft ein und kristallisiert den

25

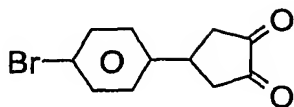
Rückstand aus Pentan.

30

35

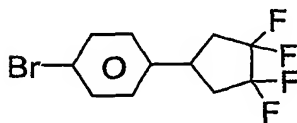


## Schritt 1.2

B

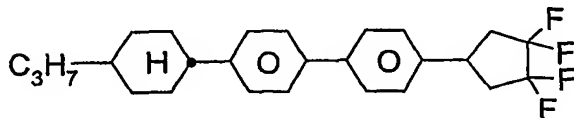
40 g Dion A werden in 400 ml Methanol gelöst und zu einer Lösung von 20 g Magnesiummethanolat in Methanol bei Siedehitze getropft. Man kocht 1 h, dampft das Methanol ab und säuert mit verd. Salzsäure an. Man extrahiert mit Methyl-tert. Butylether, trocknet und dampft ein. Der Rückstand wird durch Umkristallisieren aufgereinigt.

### Schritt 1.3

C

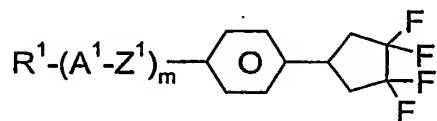
0,1 mol Bromphenylcyclopentadien B werden in einem Autoklaven mit 0,7 mol SF<sub>4</sub> bei 50 °C 12 h zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und Ablasen der Reaktionsgase wird das Reaktionsgemisch in Dichlormethan aufgenommen, neutral gewaschen und das unpolare Produkt mittels Säulenchromatographie abgetrennt.

### Schritt 1.4

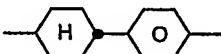

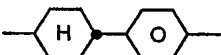
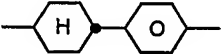

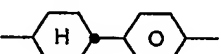
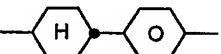
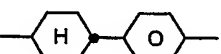

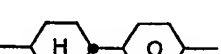

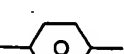


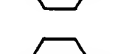




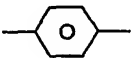



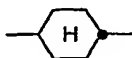
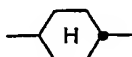
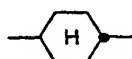
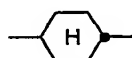
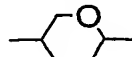
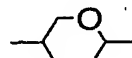
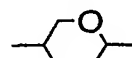
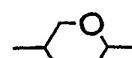
0,1 mol 4-Bromphenyltetrafluorcyclopentan C werden mit 0,1 mol 4-Propylcyclohexylphenylboronsäure in 200 ml Toluol gelöst und mit 100 ml 2 molarer Sodalösung und 0,002 mol Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Katalysator versetzt. Man kocht 12 h am Rückfluß und arbeitet zuletzt wie üblich auf.

Analog werden die folgenden Verbindungen der Formel



hergestellt:

	$R^1$	$-(A^1-Z^1)_m-$
10	$CH_3$	
	$C_2H_5$	
15	$n-C_4H_9$	
	$n-C_5H_{11}$	
	$n-C_6H_{13}$	
20	$n-C_7H_{15}$	
	$CH_2=CH$	
	$CH_3CH=CH$	
25	$CH_2=CHCH_2CH_2$	
	$CH_3CH=CHCH_2CH_2$	
	$CH_3$	
30	$C_2H_5$	
	$n-C_3H_7$	
	$n-C_4H_9$	
35	$n-C_5H_{11}$	

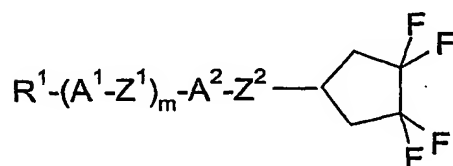
	$R^1$	$-(A^1-Z^1)_m-$
	$n-C_6H_{13}$	
5	$n-C_7H_{15}$	
	$CH_2=CH$	
	$CH_3-CH=CH_2$	
10	$CH_2=CHCH_2CH_2$	
	$CH_3CH=CHCH_2CH_2$	
	$CH_3$	
15	$C_2H_5$	
	$n-C_3H_7$	
	$n-C_5H_{11}$	
20	$CH_3$	
	$C_2H_5$	
	$n-C_3H_7$	
25	$n-C_5H_{11}$	

30


35

Patentansprüche

1. 3,3,4,4-Tetrafluorocyclopentanverbindungen der Formel I,



10 worin

R<sup>1</sup> H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF<sub>3</sub> oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkylrest mit bis zu 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -CH=CH-, , -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander

- (a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,
- (b) 1,4-Phenylene, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
- (c) 1,4-Cyclohexenylene,
- (d) Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylene, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

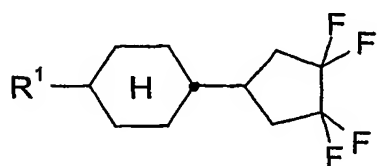
wobei die Reste (a) bis (d) durch ein oder mehrere Fluoratome substituiert sein können,

Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>O-,  
-OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -C≡C-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -CF<sub>2</sub>O-,  
-OCF<sub>2</sub>-, -C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-, -CH=CH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, oder eine Einfach-  
bindung, und

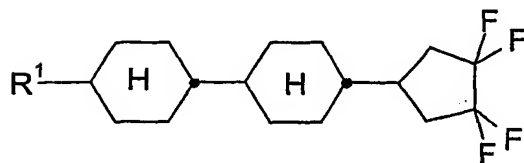
m 0, 1 oder 2

bedeuten.

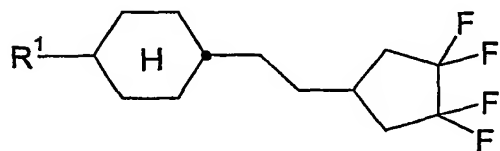
2. Verbindungen der Formeln I1-I30,



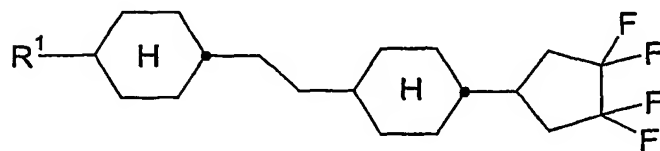
I1



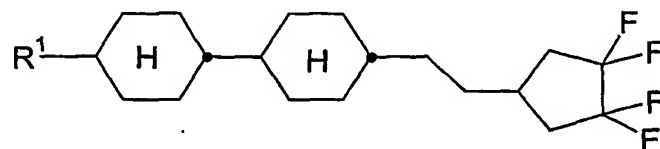
I2



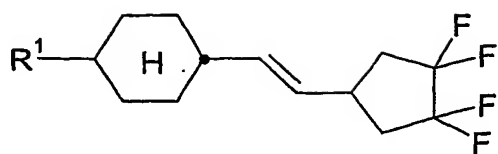
I3



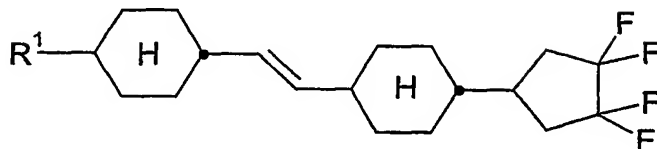
I4



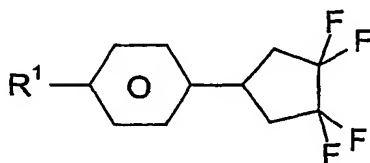
I5



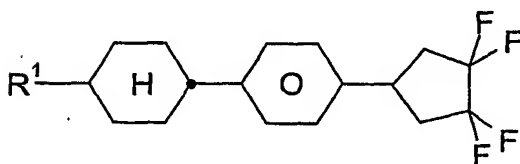
16



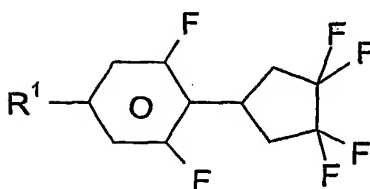
17



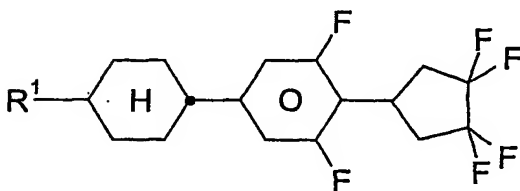
18



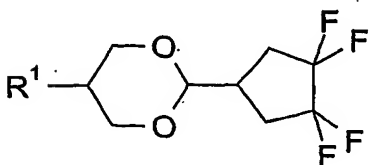
19



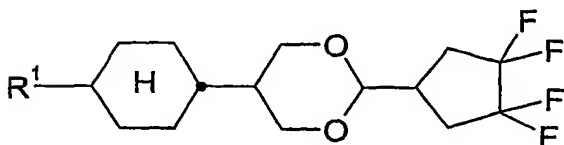
110



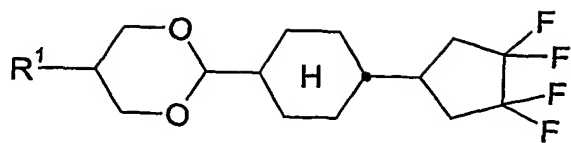
111



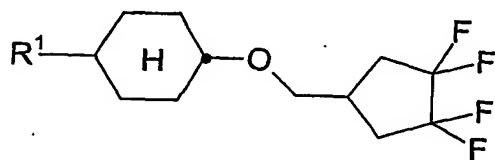
112



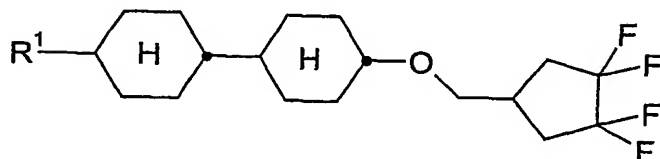
113



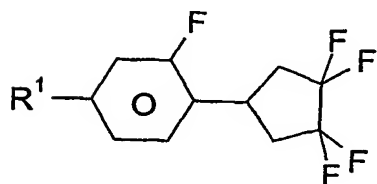
I14



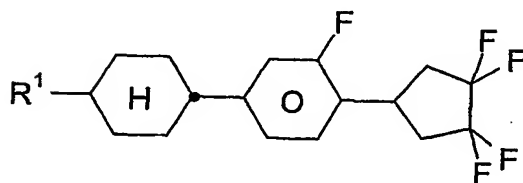
I15



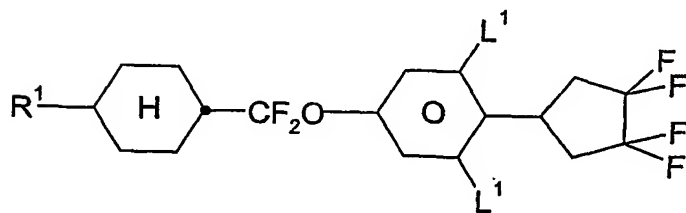
I16



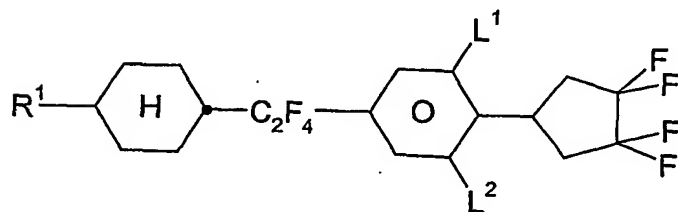
I17



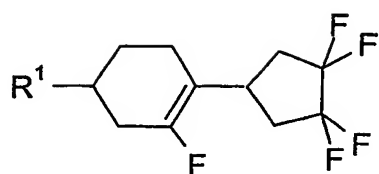
I18



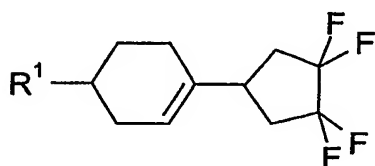
I19



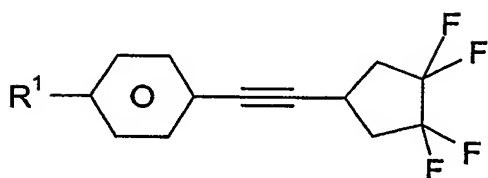
I20



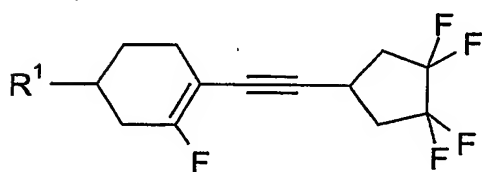
I21



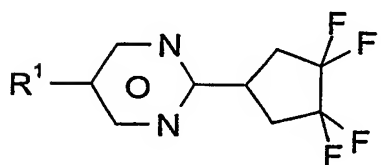
I22



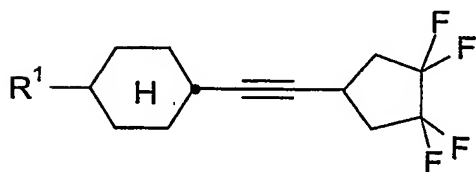
I23



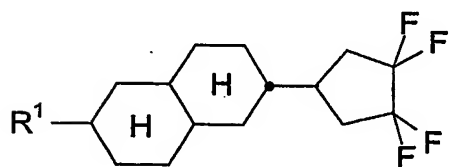
I24



I25

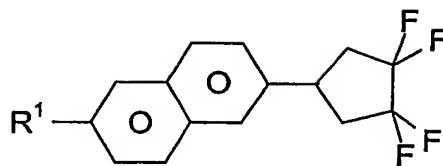


I26

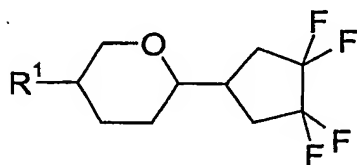


I27

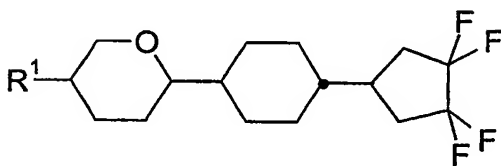




128



29



30

worin R<sup>1</sup> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> Alkyl, Alkoxy, Alkenyl oder Alkenyloxy mit bis zu 7 C-Atomen ist.
4. Verwendung von Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien.
5. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.
6. Flüssigkristall-Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, dass es ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 5 enthält.
7. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, dass es als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 5 enthält.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/06447

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C23/18 C07D309/04 G02F1/13 C09K19/30 C09K19/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07D C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

BEILSTEIN Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 07 999 A (MERCK PATENT GMBH) 11 September 1997 (1997-09-11) abstract; claims page 17, reaction scheme, compound 7 page 17, line 65 page 18-20; table	1-7
A	DE 199 18 009 A (MERCK PATENT GMBH) 5 October 2000 (2000-10-05) page 17-20; examples 1-16 claims	1-7
A	EP 0 789 067 A (ROLIC AG) 13 August 1997 (1997-08-13) abstract; claims; examples	1-7
	--- -/-- ---	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 September 2003

Date of mailing of the international search report

18/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiernan, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/06447

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 199 41 654 A (CLARIANT GMBH) 8 March 2001 (2001-03-08) claims; examples	1-7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/JP 03/06447

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19607999	A	11-09-1997	DE 19607999 A1	11-09-1997
DE 19918009	A	05-10-2000	DE 19918009 A1	05-10-2000
EP 0789067	A	13-08-1997	CN 1168365 A	24-12-1997
			EP 0789067 A1	13-08-1997
			JP 9227422 A	02-09-1997
DE 19941654	A	08-03-2001	DE 19941654 A1	08-03-2001
			DE 50002103 D1	12-06-2003
			WO 0116131 A2	08-03-2001
			EP 1214316 A1	19-06-2002
			JP 2003508395 T	04-03-2003

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C23/18 C07D309/04 G02F1/13 C09K19/30 C09K19/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C07D C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

BEILSTEIN Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 07 999 A (MERCK PATENT GMBH) 11. September 1997 (1997-09-11) Zusammenfassung; Ansprüche page 17, reaction scheme, compound 7 Seite 17, Zeile 65 Seite 18-20; Tabelle ----	1-7
A	DE 199 18 009 A (MERCK PATENT GMBH) 5. Oktober 2000 (2000-10-05) Seite 17-20; Beispiele 1-16 Ansprüche ----	1-7
A	EP 0 789 067 A (ROLIC AG) 13. August 1997 (1997-08-13) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele ----- -/-	1-7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. September 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kiernan, A

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEFÜHRTE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 199 41 654 A (CLARIANT GMBH) 8. März 2001 (2001-03-08) Ansprüche; Beispiele -----	1-7

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP 03/06447

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19607999	A	11-09-1997	DE	19607999 A1	11-09-1997
DE 19918009	A	05-10-2000	DE	19918009 A1	05-10-2000
EP 0789067	A	13-08-1997	CN	1168365 A	24-12-1997
			EP	0789067 A1	13-08-1997
			JP	9227422 A	02-09-1997
DE 19941654	A	08-03-2001	DE	19941654 A1	08-03-2001
			DE	50002103 D1	12-06-2003
			WO	0116131 A2	08-03-2001
			EP	1214316 A1	19-06-2002
			JP	2003508395 T	04-03-2003